

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082291

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

C09D201/00
B32B 7/02
B32B 27/00
B32B 27/18
B32B 27/26
C08J 5/18
C08K 5/16
C08K 9/00
C08L 45/00
C08L 65/00
C09D 5/25
C09D 7/12
C09D145/00
C09K 21/00
H01B 3/30
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-290559

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.2001

(72)Inventor : WAKIZAKA YASUHIRO
UCHIDA DAISUKE
IKEDA KOICHI

(30)Priority

Priority number : 2001197101 Priority date : 28.06.2001 Priority country : JP

(54) VARNISH AND ITS APPLICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a varnish capable of forming such an electrical insulating layer that exhibits good flame retardancy, has excellent insulating properties, and is small in a change of dielectric constant, to provide an electrical insulating film obtained by using the varnish, and to provide a laminated material having the film.

SOLUTION: This varnish comprises a curable varnish containing an electrical insulating polymer, a curing agent, a flame retardant, and an organic solvent, and satisfies requirements (1) and (2): (1) the flame retardant is obtained by treating surfaces of a flame retarder with a coupling agent; and (2) particles existing in the varnish have a secondary particle diameter of 30 μ m. The varnish is applied to a substrate, dried, cured, and formed into the electrical insulating film, so that a multilayer printed circuit board is obtained. When the varnish is given by preparing a flame retardant slurry composed of the flame retardant obtained by contacting the flame retarder with the coupling agent and an organic solvent, contacting the prepared slurry with a porous material, and mixing the resulted slurry with the electrical insulating polymer together with the curing agent, an increase in viscosity of the varnish is prevented, so that the electrical insulating film having excellent flatness is given even after the varnish is stored for a long period.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-82291

(P2003-82291A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 F 0 7 1
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
27/00		27/00	A 4 H 0 2 8
27/18		27/18	B 4 J 0 0 2
27/26		27/26	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-290559 (P2001-290559)

(22) 出願日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(31) 優先権主張番号 特願2001-197101 (P2001-197101)

(32) 優先日 平成13年6月28日 (2001.6.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 脇坂 康尋

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 内田 大輔

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 池田 功一

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ワニス及びその利用

(57) 【要約】

【課題】 良好な難燃性を示し、電気絶縁性に優れ、誘電率変化の少ない電気絶縁層を形成できるワニス、これを用いて得られる電気絶縁膜、これを有する積層体を提供する。

【解決手段】 絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、(1) 難燃剤が、難燃性付与剤をカップリング剤で表面処理して得られたものであり、(2) ワニス中に存在する粒子の二次粒子径が30 μ m以下であるワニスを、基板に塗布、乾燥、硬化して電気絶縁膜を形成し、多層回路基板を得る。また、当該ワニスに、難燃性付与剤とカップリング剤とを接触させて得られた難燃剤と、有機溶剤とからなる難燃剤スラリーを多孔質物質と接触させた後に、絶縁性重合体と、硬化剤と混合して得られたものである場合、ワニスの粘度上昇を抑制することができ、長期保存後も平坦性に優れた電気絶縁膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、(1) 難燃剤が、難燃性付与剤をカップリング剤で表面処理して得られたものであり、(2) ワニス中に存在する粒子の二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であるワニス。

【請求項2】 カップリング剤が金属キレート化合物である請求項1記載のワニス。

【請求項3】 難燃性付与剤がハロゲンを含有しない化合物である請求項1又は2記載のワニス。

【請求項4】 絶縁性重合体が脂環式オレフィン重合体である請求項1～3のいずれかに記載のワニス。

【請求項5】 硬化剤が含窒素化合物である請求項1～4のいずれかに記載のワニス。

【請求項6】 請求項1記載のワニスを乾燥して得られる成形物。

【請求項7】 フィルム又はシートである請求項6記載の成形物。

【請求項8】 請求項6記載の成形物を硬化してなる電気絶縁膜。

【請求項9】 導電体回路層を有する基板上に、請求項8記載の電気絶縁膜からなる電気絶縁層が形成された積層体。

【請求項10】 電気絶縁膜からなる電気絶縁層が、請求項7記載の成形物を加熱圧着してなるものである請求項9記載の積層体。

【請求項11】 難燃性付与剤とカップリング剤とを接触させて得られた難燃剤と、有機溶剤とからなる難燃剤スラリー。

【請求項12】 スラリー中に存在する粒子の二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下である請求項11記載の難燃剤スラリー。

【請求項13】 請求項11又は12記載のスラリーと、絶縁性重合体と、硬化剤とを混合することを特徴とする請求項1記載のワニスを調製する方法。

【請求項14】 スラリーと多孔質物質とを接触させた後、多孔質物質を除去し、次いでスラリーと絶縁性重合体と、硬化剤と混合する請求項13記載のワニスの調整方法。

【請求項15】 多孔質物質が、シリカゲルである請求項14記載のワニスの調整方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気絶縁膜の製造に用いるワニスに関し、さらに詳しくは、良好な難燃性を示し、電気絶縁性に優れ、誘電率変化の少ない電気絶縁層を形成できるワニス、これを用いて得られる電気絶縁膜、これを有する積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、多機能化に伴って、

電子機器に用いられている回路基板にも、より高密度化が要求されるようになってきている。回路基板を高密度化するためには、回路基板を多層化するのが一般的である。多層回路基板は、通常、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路(1)とからなる内層基板上に、電気絶縁層(2)を積層し、当該電気絶縁層(2)の上に導電体回路(2)を形成することによって、さらに必要に応じて電気絶縁層と導電体回路とを数段積層することによって得られる。

10 【0003】多層高密度に配線を形成すると、基板自体や電子素子自体が発熱するようになる。この発熱による着火を防止するため、電気絶縁層には、通常、難燃剤が配合されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らが検討した結果、ある種の難燃剤を用いると、吸湿による電気特性(誘電率)の変化を起こす場合のあることが判明した。そこで、本発明の目的は、良好な難燃性を示し、かつ、電気特性の安定した電気絶縁膜及びこれを有する積層体を提供することにある。本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究をした結果、難燃性付与剤とカップリング剤とを接触させて得られた難燃剤を用いることによって、誘電率の変化の少ない電気絶縁層が得られることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、第一の発明として、絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、

30 (1) 難燃剤が、難燃性付与剤をカップリング剤で表面処理して得られたものであり、(2) ワニス中に存在する粒子の二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下であるワニスを提供され、第二の発明として、当該ワニスを乾燥して得られる成形物が提供され、第三の発明として、当該成形物を硬化してなる電気絶縁膜が提供され、第四の発明として、導電体回路層を有する基板上に、第三の発明である電気絶縁膜からなる電気絶縁層が形成された積層体が提供され、第五の発明として難燃性付与剤とカップリング剤とを接触させて得られた難燃剤と、有機溶剤とからなる難燃剤スラリーが提供され、第六の発明として、当該スラリーと、絶縁性重合体と、硬化剤とを混合することを特徴とする第一の発明であるワニスを調製する方法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明のワニスは、絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有するものである。本発明のワニスは、二次凝集粒子が小さいという特徴を有している。即ち、当該ワニス中に存在する粒子の二次粒子径は $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下である。二次粒子径は、J

ISK 5400にて定めるつづの試験A法により測定された値である。本発明において二次粒子径は、特に断りのない限り、この方法により測定された値である。

【0007】絶縁性重合体としては、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体、液晶ポリマー、ポリイミドなどが挙げられる。これらの中でも、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体又はポリイミドが好ましく、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体が特に好ましく、脂環式オレフィン重合体がとりわけ好ましい。これらの重合体の他に、液晶ポリマーも好ましい絶縁性重合体として用いることができる。液晶ポリマーとしては、芳香族または脂肪族ジヒドロキシ化合物の重合体、芳香族または脂肪族ジカルボン酸の重合体、芳香族ヒドロキシカルボン酸の重合体、芳香族ジアミン、芳香族ヒドロキシアミンまたは芳香族アミノカルボン酸の重合体などの熱可塑性液晶ポリマーが好ましい例として挙げられる。

【0008】脂環式オレフィン重合体は、脂環式構造を有する不飽和炭化水素の重合体である。脂環式構造としては、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造などが挙げられるが、機械的強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造が好ましい。また、脂環式構造としては、単環、多環(縮合多環、橋かけ環、これらの組み合わせ多環など)のいずれであっても良い。脂環式構造を構成する炭素原子数に格別な制限はないが、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲であるときに、機械的強度、耐熱性、及び成形性の諸特性が高度にバランスされ好適である。また、本発明で使用される脂環式オレフィン重合体は、通常、熱可塑性のものである。

【0009】脂環式オレフィン重合体は、極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。

【0010】脂環式オレフィン重合体は、通常、脂環式オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして必要に応じて不飽和結合部分を水素化することによって、或いは芳香族オレフィンを付加重合又は開環重合し、そして当該重合体の芳香環部分を水素化することによって得られる。また、極性基を有する脂環式オレフィン重合体は、例えば、1)前記脂環式オレフィン重合体に極性基を変性反応により導入することによって、2)極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合することによ

て、あるいは3)エステル基などの極性基を含有する単量体を共重合成分として共重合した後、エステル基などを加水分解などにより脱離することによって得られる。

【0011】脂環式オレフィン重合体を得るために使用される脂環式オレフィンとしては、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,5-ジメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-オクタデシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、

【0012】5-プロペニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メトキシ-カルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルプロピオネイト、ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-5-エニル-2-メチルオクタネイト、

【0013】ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-1-プロピル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-シクロヘキセニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、5-フェニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプト-2-エン、

【0014】トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエン(慣用名:ジシクロペンタジエン)、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3-エン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3,7-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3,8-ジエン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカ-3-エン、テトラシクロ[7.4.0.1^{10,13}.0^{2,7}]トリデカ-2,4,6

ー11ーテトラエン（別名：1，4ーメタノー1，4，4a，9aーテトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ [8. 4. 0. 1^{1,14}. 0^{3,8}]ーテトラデカー3，5，7，12ー11ーテトラエン（別名：1，4ーメタノー1，4，4a，5，10，10aーヘキサヒドロアントラセン）、

【0015】テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン（慣用名：テトラシクロドデセン）、8ーメチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーエチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーメチリデンーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーエチリデンーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ービニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ープロベニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーメトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーメチルー8ーメトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーヒドロキシメチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーカルボキシーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、

【0016】8ーシクロペンチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーシクロヘキシルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーシクロヘキセニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、8ーフェニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ードデカー3ーエン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]ーペンタデカー3，10ージエン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}]ーペンタデカー4，11ージエンのごときノルボルネン系単量体；

【0017】シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3，4ージメチルシクロペンテン、3ーメチルシクロヘキセン、2ー（2ーメチルブチル）ー1ーシクロヘキセン、シクロオクテン、3a，5，6，7aーテトラヒドロー4，7ーメタノー1Hーインデン、シクロヘプテンのごとき単環のシクロアルケン；ビニルシクロヘキセンやビニルシクロヘキサンのごときビニル系脂環式炭化水素系単量体；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンのごとき脂環式共役ジエン系モノマー；などが挙げられる。

【0018】芳香族オレフィンとしては、スチレン、 α ーメチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられ

る。

【0019】脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィン、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる。

【0020】脂環式オレフィン重合体は、前記脂環式オレフィン及び／又は芳香族オレフィンと、これら共重合可能な単量体とを共重合して得られるものであってもよい。脂環式オレフィン又は芳香族オレフィンと共重合可能な単量体としては、エチレン；プロピレン、1ーブテン、1ーペンテン、1ーヘキセン、3ーメチルー1ーブテン、3ーメチルー1ーペンテン、3ーエチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーヘキセン、4，4ージメチルー1ーヘキセン、4，4ージメチルー1ーペンテン、4ーエチルー1ーヘキセン、3ーエチルー1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデセン、1ードデセン、1ーテトラデセン、1ーヘキサデセン、1ーオクタデセン、1ーエイコセンなどの炭素数3～20の α ーオレフィン；1，4ーヘキサジエン、4ーメチルー1，4ーヘキサジエン、5ーメチルー1，4ーヘキサジエン、1，7ーオクタジエンなどの非共役ジエン；等が挙げられる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる。

【0021】脂環式オレフィンや芳香族オレフィンの重合方法、及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0022】脂環式オレフィン重合体の具体例としては、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。前記の脂環式オレフィン重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる。

なお、脂環式オレフィン重合体のなかでも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物は、その構造の違いから、 C_nH_{2n} で表されるオレフィンを共重合して得られるポリオレフィン樹脂とは異種のポリマーに分類されるものである。

【0023】脂環式オレフィン重合体は、その分子量によって特に制限されない。脂環式オレフィン重合体の分子量は、シクロヘキサン又はトルエンを有機溶剤とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で

測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) で、通常1,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000、より好ましくは10,000~250,000の範囲である。脂環式オレフィン重合体の重量平均分子量 (M_w) がこの範囲にあるときには、耐熱性、成形物表面の平滑性などがバランスされ好適である。

【0024】脂環式オレフィン重合体の分子量分布は、シクロヘキサン又はトルエンを有機溶剤とするGPCで測定される重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で、通常5以下、好ましくは4以下、より好ましくは3以下である。上記の重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) の範囲及び測定法は、ノルボルネン系重合体に好適に適合するが、それに限定されるものではない。また、上記方法で重量平均分子量や分子量分布が測定できない脂環式オレフィン重合体の場合には、通常の熔融加工法により樹脂層を形成し得る程度の熔融粘度や重合度を有するものを使用することができる。

【0025】脂環式オレフィン重合体のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択できるが、通常50℃以上、好ましくは70℃以上、より好ましくは100℃以上、最も好ましくは125℃以上である。

【0026】本発明に用いる硬化剤に格別な限定はなく、例えば、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等が用いられ、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性、及び脂環式オレフィン重合体との相溶性の観点でイオン性硬化剤が好ましい。中でも、窒素原子を含有する窒素系硬化剤が好ましく、さらに窒素系硬化剤にはハロゲン元素が含まれていないものが好ましい。

【0027】窒素系硬化剤としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントラミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン；ジアミノシクロヘキサン、3(4), 8

(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン；1,3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン、メタキシシリレンジアミンなどの芳香族ポリアミン；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル

化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドなどのポリアミド；ヘキサメチレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートなどのイソシアネート；イソシアヌル酸；

【0028】トリアリルシアヌレート；1-アリルイソシアヌレート、1,3-ジアリルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-ベンジルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ジベンジルイソシアヌレート；1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-(2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3-ジアリル-5-(2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオンなどのイソシアヌレート構造を有する化合物；グリシジルアミン型エポキシ化合物；が挙げられる。これらのうち、アリル基とエポキシ基とを含有する窒素系硬化剤が好ましく、特に1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-グリシジルイソシアヌレートのごときアリル基とエポキシ基とを含有するハロゲン不含のイソシアヌレート系硬化剤が好ましい。

【0029】これらの窒素系硬化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合割合は、絶縁性重合体100重量部に対して、通常5~150重量部、好ましくは15~110重量部、より好ましくは30~100重量部の範囲である。

【0030】もちろん、これらの窒素系硬化剤以外にも、例えば、ビスアジド化合物、酸無水物、ジカルボン酸化合物、ジオール化合物、トリオール化合物、多価フェノール化合物、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物などの窒素原子を有さない多価エポキシ化合物、一般的に用いられる硬化剤を用いても良い。

【0031】硬化剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合割合は、絶縁性重合体100重量部に対して、通常5~150重量部、好ましくは15~110重量部、より好ましくは30~100重量部の範囲である。

【0032】絶縁性重合体と硬化剤との硬化反応を促進させるために、硬化促進剤や硬化助剤を使用することもできる。硬化促進剤は、特に限定されない。例えば、硬化剤が、第3級アミン系化合物や三弗化ホウ素錯化合物などが好適である。なかでも、第3級アミン系化合物を使用すると、微細配線に対する積層性、絶縁抵抗性、耐熱性、耐薬品性が向上する。

【0033】第3級アミン系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、ジメチルホルムアミドなどの鎖状3級アミン化合物；ピラゾール類、ピリジン類、ピラジン類、ピリミジン類、インダゾール類、キノリン類、イソキノリン類、イミダゾール類、トリアゾール類などの化合物が挙げられる。これらの中でも、イミダゾール類、特に置換基を有する置換イミダゾール化合物が好ましい。

【0034】置換イミダゾール化合物の具体例としては、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ビス-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-メチル-2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2, 4-ジメチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのアルキル置換イミダゾール化合物；2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-(2'-シアノエチル)イミダゾール、2-エチル-4-メチル-1-[2'-(3'', 5''-ジアミノトリアジニル)エチル]イミダゾールなどのアリール基やアルキル基などの環構造を含有する炭化水素基で置換されたイミダゾール化合物などが挙げられる。これらの中でも、環構造含有の置換基を有するイミダゾールが脂環式オレフィン重合体との相溶性の観点から好ましく、特に、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾールが好ましい。

【0035】硬化促進剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いられる。硬化促進剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、絶縁性重合体100重量部に対して、通常0.001~30重量部、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.03~5重量部である。

【0036】硬化助剤は、必要に応じて使用される。硬化助剤としては、例えば、キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系硬化助剤；N, N-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系硬化助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリール系硬化助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等のメタクリレート系硬化助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系硬化助剤等が挙げられる。この他、アリール基を有する硬化剤に対して硬化助剤として機能する過酸化物を用いることもできる。

【0037】過酸化物としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミ

ルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-(ペルオキシドベンゾエート)-3-ヘキシン、1, 4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルsec-オクトエート、tert-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート及びtert-ブチルペルジエチルアセテート、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3, α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、オクタノイルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、ペルオキシジカーボネートなどが挙げられる。これら過酸化物のうち、ハロゲン元素を含有しないものが好ましい。過酸化物の量は、絶縁性重合体100重量部に対して、通常0.1~40重量部、好ましくは1~20重量部である。過酸化物の量がこの範囲内にあるものは、より配線埋め込みなどの積層性に優れる。

【0038】本発明に用いる難燃剤は、難燃性付与剤をカップリング剤で表面処理して得られたおものであり、通常、表面処理は、難燃性付与剤とカップリング剤とを接触させることにより行う。難燃性付与剤は、一般に難燃剤として用いられる化合物でよい。また、難燃性付与剤は粒子形状であるのが好ましい。難燃性付与剤の一次粒子の平均長径は、通常0.01~5 μ m、好ましくは0.05~3 μ mであり、平均アスペクト比(=平均長径/平均短径)は通常5以下、好ましくは3以下である。さらに、長径10 μ mを超える粒子数が10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは1%以下であるものを用いると、難燃性が高く、電気絶縁性にも優れた多層回路基板を得ることができる。難燃性付与剤は、環境保護の観点から、焼却時にハロゲン含有有害物質を発生しないハロゲンを含有しない化合物(以下、非ハロゲン系難燃剤という)が好ましい。非ハロゲン系難燃剤の具体例としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダのごときアンチモン化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、スルファミン酸グアニジン、ジルコニウム化合物、モリブデン化合物、すず化合物のごときその他の無機難燃剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェー

ト、トリキシレニルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニル）ホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、トリアリルホスフェート、ジエチルビス（ヒドロキシエチル）アミノメチルホスフェート、トリアリルホスフェート、トリス（3-ヒドロキシプロピル）ホスフィンオキシド、グリシジル- α -メチル- β -ジ（ブトキシ）ホスフィニル・プロピオネート、ジブチルヒドロキシメチルホスフォネート、ジメチルメチルホスフォネート、芳香族縮合りん酸エステル、ジ（エトキシ-ビス（2-ヒドロキシエチル）-アミノメチルホスフェート、ジ（ポリオキシエチレン）-ヒドロキシメチル・ホスフォネート、ポリりん酸アンモニウム、ブチルピロホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、ジエチルフェニルホスフォネート、ジメチルフェニルホスフォネート、ジ（イソプロピル）N、N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノメチルホスフォネート、ジブチルビス（2-ヒドロキシプロピル）ピロホスフォネート、フェニルホスフィン酸、

【0039】ポリりん酸メラミン塩、ポリりん酸メラミン・メラム・メレム複塩、赤燐、りん酸グアニジン、りん酸グアニル尿素、ポリりん酸硫酸塩、ジフェニルりん酸エステル-2-プロペニルアミド、ジフェニルりん酸エステル-2-ヒドロキシエチルアミド、ジフェニルりん酸エステル-ジ（2-ヒドロキシエチル）アミド、ジフェニルりん酸エステル-ジ-2-シアノエチルアミド、ジフェニルりん酸エステル-p-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルりん酸エステル-m-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルりん酸エステル-シクロヘキシルアミド；フェニルりん酸エステル-ジ-N、N-フェニルメチルアミド、フェニルりん酸エステル-ジ-N-シクロヘキシルアミド、ジ（ブトキシ）ホスフィニル・プロピルアミド、りん・イオウ・酸素を含むポリ酸の1、3、5-トリアジン誘導体塩（特開平10-306082号等参照）のごとき含りん化合物；などが挙げられる。これらのうち、含りん化合物が好ましく、特に、塩基性含窒素化合物とりん酸との塩からなるりん系難燃剤ものが好ましい。

【0040】塩基性含窒素化合物とりん酸との塩は、通常、りん酸源となるオルトリん酸アンモニウム、オルトリん酸、縮合りん酸、無水りん酸、りん酸尿素及びこれらの混合物と、窒素源となるメラミン、ジシアニシアンアミド、グアニジン、グアニル尿素及びこれらの混合物とを、縮合剤としての尿素、リン酸尿素（これはリン酸源

にもなる）及びこれらの混合物の存在下に、加熱縮合反応させ、次いで焼成することによって得られる。

【0041】こうして得られた粒子のメディアン径は10 μ m以下ではあるが、その形状は針状あるいはひげ状である。また、これらの粒子は、長径10 μ mを超える粒子が20%以上存在するものが多く、平均長径が10~20 μ m程度となる。このような場合は、針状あるいはひげ状の塩基性含窒素化合物とりん酸との塩を、後述と同様の極性有機溶剤及び非極性有機溶剤からなる混合有機溶剤中で湿式粉碎することにより、前述したアスペクト比に調整することができる。非極性有機溶剤の重量比が多すぎると粉碎時に含窒素化合物とりん酸との塩が凝集して所望の粒子形状にすることが困難になることがある。逆に非極性有機溶剤の重量比が少なすぎると二次凝集を起こしやすくなり絶縁性重合体への分散が悪くなることがある。

【0042】カップリング剤と難燃性付与剤とを接触させることにより、難燃性付与剤の表面にカップリング剤を物理的又は化学的に結合（吸着を含む）して、難燃性付与剤の凝集を低下させ分散を向上させるもので、シラン化合物、金属エステル化合物、金属錯体化合物、金属キレート化合物などがある。中でも、有機溶剤の中で安定という理由から、金属キレート化合物が好ましい。金属キレート化合物は、金属と有機化合物残基とがキレートを形成したものであれば良く、好ましくは、アルミニウム、チタン、錫、亜鉛などの金属アルコキシド中の、一部のアルコキシ基がエステル残基やカルボン酸残基や他のアルコキシ基（アルコール残基）などの有機化合物残基と置換されたものである。分散溶液中にて安定であることから特にアルミニウム、チタンを有する金属キレート化合物であるアルミニウムキレート化合物、チタンキレート化合物が好ましい。これらの金属キレート化合物の構造は特に限定されず、モノマー型、ポリマー型いずれのものでも差し支えない。具体的なアルミニウムキレート化合物として、例えばジイソプロポキシアルミニウムモノオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムビスオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノメタアクリレートモノオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノオレエートモノエチルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノエチルアセトアセテートモノオレイルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノラウリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノイステアリルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムビスオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノメタアクリレートモノオレイルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノオレエートモノエチルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミ

ニウムモノオレイルアルコキシドモノエチルアセトアセテート、モノイソプロポキシアルミニウムモノロジネートモノラウリルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムモノアビエチルアセトアセテート、及びモノイソプロポキシアルミニウムモノ-N-ラウロイル-β-アラネートモノラウリルアセトアセテートなどの脂肪酸系アルミニウムキレート化合物が挙げられる。チタンを有する金属キレート化合物（チタンキレート化合物）としては、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルジアクリルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートならびの脂肪酸系チタンキレート化合物、イソプロピルトリ（ジオクチルフォスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルバイフォスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルフォスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジデシルフォスファイト）チタネート、テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジオクチルバイフォスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルバイフォスフェート）エチレンチタネートならびのフォスフェート系チタンキレート化合物、イソプロピルトリデシルベンゼンスルフォニルチタネート、イソプロピルビス（N-アミドエチル・アミノエチル）チタネートならびに他のチタンキレート化合物が挙げられる。

【0043】難燃性付与剤をカップリング剤で表面処理する方法は特に限定されない。例えば、難燃性付与剤を有機溶剤中で分散させながらカップリング剤を添加し、これらを接触させる方法、難燃性付与剤を有機溶剤に分散した後にカップリング剤を添加し、これらを接触させる方法、又はあらかじめカップリング剤を含有する有機溶剤中に難燃性付与剤を分散させ、これらを接触させる方法などが挙げられる。カップリング剤の使用割合は、難燃性付与剤100重量部に対して、0.1～40重量部、好ましくは0.5～30重量部である。カップリング剤と難燃性付与剤との接触（表面処理）は難燃性付与剤を湿式にて粉碎しながら行っても構わないが、難燃性付与剤の凝集を少なくする目的で攪拌中に行うのが好ましい。処理の温度は特に限定されないが、作業上及び安全性の点から有機溶剤の沸点以下で行われるのが好ましい。処理は、通常、難燃性付与剤の凝集が少なくなるまで行い、二次粒子径が20μm以下となるまで続けるのが好ましい。これらの表面処理は、極性有機溶剤及び非極性有機溶剤からなる混合有機溶剤で行うのが好ましい。

【0044】極性有機溶剤としては、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、エステル

基、アミノ基、アミド基などの極性基を有する有機溶剤である。例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤などが挙げられる。これらのうちケトン系有機溶剤が好ましい。

【0045】非極性有機溶剤としては、極性基を有しない炭化水素化合物である。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などが挙げられる。これらのうち芳香族炭化水素が好ましい。これらの非極性有機溶剤と極性有機溶剤の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20の範囲である。

【0046】このようにして得られた難燃剤のスラリーは、二次凝集粒子が少ないという特徴を有している。必要に応じて難燃剤のスラリーから有機溶剤を除去、乾燥することができる。その方法は特に限定されず、スラリーをあらかじめ濾布などにより難燃性付与剤と有機溶剤とに分離した後、乾燥する方法などが挙げられる。乾燥の温度は、難燃性付与剤が分解しない温度で、有機溶剤が揮発する温度であれば特に限定されない。また、乾燥装置は、有機溶剤に引火したり、難燃性付与剤が粉塵爆発を起こす恐れを防止してある装置であれば特に限定されず、ワンパスオープンやイナーートオープンなどが用いられる。難燃剤の量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、絶縁性重合体100重量部に対して、通常0.1～50重量部、好ましくは1～20重量部である。

【0047】得られた硬化性組成物の保存安定性を高める目的で多孔質物質とスラリーとを接触させることが好ましい。多孔質物質としては、例えばシリカゲル、けい藻土、活性アルミナ、マグネシア、チタニア、シリカアルミナ、ゼオライト、モレキュラーシーブ、多孔質シリコン、多孔質ガラスビーズ、活性白土、雲母、カオリン、マグネタイト、フェライト、酸化ニッケル等の無機多孔質物質、活性炭、モレキュラーシービングカーボン、イオン交換樹脂等の有機系多孔質物質が挙げられ、無機多孔質体が好ましく中でも、スラリーとの分離のしやすさなどの観点からシリカゲルが好ましい。シリカゲルとしては、好ましくは3～500nm、より好ましくは5～100nm、最も好ましくは7～50nmの細孔径を有するものである。多孔質物質は1種類を、又は2種類以上を混合して用いることも可能である。多孔質物質とスラリーとを接触させる方法は、特に制限されず、例えば1）スラリーに多孔質物質を添加し、攪拌、混合する方法、2）多孔質物質からなるフィルタにスラリー

ーを通過させる方法などが挙げられる。より具体的には、例えば1)の方法による場合、多孔質物質を加えたスラリーは静置しても攪拌しても良い。攪拌方法は特に制限はなく、例えばガラス棒を用いた攪拌、攪拌子とマグネティックスターラーを用いた攪拌、攪拌機、浸透機などを使用した方法で行うことができる。攪拌子の形状、攪拌機にて用いるの羽根の形状は特に制限されない。処理温度は好ましくは5℃～70℃、より好ましくは15℃～50℃であり、この温度範囲を外れるとスラリーの性能が低下してしまう。また処理時間は5時間以上が好ましく、5時間以下であると本発明の効果が十分発揮されない。このような方法で接触させた後、多孔質物質を分離する。多孔質物質とスラリーとを分離する方法は常法に従えばよく、例えば、ろ紙、ろ布、ガラス繊維、石英、ガラスろ過器、ろ過皿、シリカ繊維等をろ過層として用いたろ過、デカンテーション等が挙げられる。ろ過の方法は特に制限はなく、ろ過効率を上げるために加圧、吸引などの処理を施しても良い。多孔質物質の添加量はスラリー中の難燃剤100重量部に対し0.1～50重量部、好ましくは0.5～40重量部である。

【0048】二次凝集粒子の少ないワニスや電気絶縁膜を得るためには、難燃剤として、上述してきた本発明の難燃剤のスラリーを用いるのが好適である。本発明の難燃剤のスラリーは、上述してきた表面処理された難燃剤と有機溶剤とからなるものである。スラリーは、a)上述の方法により得られた表面処理後、有機溶剤除去前の難燃剤のスラリーであっても、b) a)のスラリーに更に有機溶剤を添加したスラリーであっても、c) a)のスラリーから有機溶剤を一部除去したスラリーであっても、d) 表面処理後、有機溶剤を除去、乾燥した難燃剤と有機溶剤とを混合し、新たに調製された難燃剤のスラリーであってもよい。スラリーを構成する有機溶剤は、上述と同様の極性有機溶剤や非極性有機溶剤が挙げられる。スラリーを混合する方法に格別な制限はなく、例えば、攪拌翼を有する攪拌機や、湿式分散機などを用いる方法が挙げられる。本発明のスラリーは、有機溶剤中での難燃剤の濃度は、特に制限されないが、ワニス調製時の操作性の良さから、通常5～80重量%、好ましくは10～60重量%である。本発明のスラリーは、スラリー中に存在する粒子の二次粒子径が30μm以下、好ましくは25μm以下、より好ましくは20μm以下のものである。このようなスラリーを用いることにより、二次凝集粒子の少ないワニスを、容易に得ることができる。難燃剤のスラリーの固形分濃度は、処望の組成を配合可能な範囲で、5重量%以上、90重量%以下であり、粘度は作業性の点から100Pa・s以下である。

【0049】本発明のワニスには、所望に応じて、その他の成分を配合することができる。例えば、ピアホールやスルホールなどの孔を形成するとき使用されるレー

ザ光線の波長領域に吸収を持つ化合物を配合するのが良い。例えば、炭酸ガスレーザを用いる場合シリカなどが用いられ、紫外線レーザ(例えばUV-YAGレーザなど)を用いる場合、紫外線吸収剤が用いられる。レーザ光線の波長領域に吸収を持つ化合物を含有する組成物を用いた場合にはレーザによる孔形成が容易で、スミアの発生なども少なくなる。紫外線吸収剤の具体例としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系化合物；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾイルフェニル)メタンなどのベンゾフェノン系化合物；

【0050】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物；2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系化合物；2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート系化合物；ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニル4)セバケートなどのヒンダードアミン系化合物；ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンニッケルなどの有機金属化合物、酸化亜鉛、酸化すず、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、クレーなどの無機化合物などが挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール系化合物が環構造含有重合体との相溶性や加熱硬化時の安定性に優れる点から好ましい。紫外線吸収剤の量は、絶縁性重合体100重量部に対して、通常0.1～30重量部、好ましくは1～

10重量部である。

【0051】このほか、軟質重合体（特に水素化ビスフェノールA型液状エポキシ化合物などの常温で液状のエポキシ樹脂が好ましい）、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、充填剤などをその他の成分として用いることができる。その配合割合は、本発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0052】上述してきた絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤（難燃剤のスラリーを含む）、必要に応じて配合されるその他の成分、及び有機溶剤を混合して、本発明のワニスを得る。ワニスを得る方法に格別な制限はない。これらを混合する際の温度は、硬化剤による反応が作業性に影響を及ぼさない範囲であり、さらには安全性の点から混合時に使用する有機溶剤の沸点以下が好ましい。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系有機溶剤；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0053】これら有機溶剤のなかでも、微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないものとして、芳香族炭化水素系有機溶剤や脂環式炭化水素系有機溶剤のような非極性有機溶剤と、ケトン系有機溶剤のような極性有機溶剤とを混合した混合有機溶剤が好ましい。これらの非極性有機溶剤と極性有機溶剤の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20の範囲である。

【0054】有機溶剤の使用量は、厚みの制御や平坦性向上などの目的に応じて適宜選択されるが、ワニスの固形分濃度が、通常5～70重量%、好ましくは10～65重量%、より好ましくは20～60重量%になる範囲である。

【0055】各成分の混合方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネチックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパージョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用した方法などで行うことができる。

【0056】本発明のワニスを、乾燥して本発明の成形物を得る。成形物は通常、任意の支持体上に塗布、乾燥され、シート又はフィルム形状となる。このような成形物を得るための支持体としては、樹脂フィルム（キャ

リアフィルム）、金属箔などが挙げられる。本発明の成形物として、シート又はフィルムであるものを得る場合、その成形法は特に限定されないが、本発明においては溶液キャスト法や熔融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、ワニスを支持体上に塗布した後に、有機溶剤を乾燥除去する。溶液キャスト法に使用する支持体として、樹脂フィルム（キャリアフィルム）や金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙げられる。これら樹脂フィルムの中、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性などの観点からポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常1μm～150μm、好ましくは2μm～100μm、より好ましくは3～50μmである。

【0057】塗布方法として、デ IPP コート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。また有機溶剤の除去乾燥の条件は、有機溶剤の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常20～300℃、好ましくは30～200℃であり、乾燥時間は、通常30秒～1時間、好ましくは1分～30分である。

【0058】フィルム又はシートの厚みは、通常0.1～150μm、好ましくは0.5～100μm、より好ましくは1.0～80μmである。なお、フィルム又はシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離する。このほか、本発明のワニスを有機合成背にやガラス繊維などの繊維基材に含浸させてプリプレグを形成することもできる。

【0059】本発明の電気絶縁膜は、任意の基板上に、本発明のワニスを、塗布、乾燥した後、硬化して得られる硬化物である。基板が導電体回路層を有する基板であるものは、本発明の積層体である。導電体回路層を有する基板の具体例として、プリント配線基板、シリコンウエハー基板などの、電気絶縁層（1）と、その表面に形成された導電体回路層（a）とからなる内層基板が挙げられる。内層基板の厚みは、通常50μm～2mm、好ましくは60μm～1.6mm、より好ましくは100μm～1mmである。

【0060】内層基板を構成する電気絶縁層（1）の材料は電気絶縁性のものであれば特に限定されない。電気

絶縁層(1)の材料として、例えば、脂環式オレフィン重合体、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、芳香族ポリエーテル重合体、シアネートエステル重合体、ポリイミドなどを含有する硬化性組成物を、硬化してなるものが挙げられる。また、内層基板は、ガラス繊維、樹脂繊維などを強度向上のために含有させたものであってもよい。内層基板を構成する導電体回路層

(a)の材料は、通常、導電性金属である。

【0061】本発明の電気絶縁膜及び積層体を得る方法としては、(A)本発明のワニスを、導電体回路層を有する基板に塗布した後、有機溶剤を除去乾燥して得られる本発明の成形物を硬化させる方法、又は(B)フィルム又はシート上に成形した本発明の成形体を、加熱圧着等により導電体回路層を有する基板の上に重ね合わせた後に、硬化させる方法が挙げられる。電気絶縁層の平滑性が確保でき、多層形成が容易な点から、(B)の方法により積層体を得るのが好ましい。また、本発明の電気絶縁膜中、走査型電子顕微鏡により確認される500 μ m四方の範囲に、通常30 μ m超過、好ましくは25 μ m超過、より好ましくは20 μ m超過の大きい粒子が存在しない。本発明の電気絶縁膜の厚みは、通常0.1~200 μ m、好ましくは1~150 μ m、より好ましくは10~100 μ mである。

【0062】(A)の方法において、本発明のワニスを内層基板に塗布する方法は、特に制限されず、例えば、本発明のワニスをダイコーター、ロールコーター又はカーテンコーターにより基板に塗布する方法が挙げられる。基板にワニスを塗布した後、70~140℃、1~30分乾燥し、更に通常30~400℃、好ましくは70~300℃、より好ましくは100~200℃、通常0.1~5時間、好ましくは0.5~3時間、硬化させて、本発明の電気絶縁膜(電気絶縁層(2))が形成された本発明の積層体を得る。

【0063】(B)の方法において、本発明の成形物であるフィルム又はシートを基板上に積層するには、通常、支持体付きのフィルム又はシートを、当該フィルム又はシートが内層基板面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、配線への埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空中で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30~250℃、好ましくは70~200℃、圧着力は、通常10kPa~20MPa、好ましくは100kPa~10MPa、圧着時間は、通常30秒~5時間、好ましくは1分~3時間であり、通常100kPa~1Pa、好ましくは40kPa~10Paに雰囲気圧を減圧する。圧着後、上述と同様にして本発明の電気絶縁膜(電気絶縁層(2))が形成された本発明の積層体を得る。前記支持体付きフィルム又

はシートを基板上に積層させた場合には、前記支持体が付いたまま硬化させてもよいが、通常は、前記支持体を剥がした後に硬化させる。

【0064】内層基板と電気絶縁層(2)との密着力を向上させるために内層基板を前処理することが好ましい。前処理としては、アルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液や過マンガン酸等を内層基板表面に接触させて表面を粗化する方法、アルカリ性過硫酸カリウム水溶液、硫化カリウム-塩化アンモニウム水溶液等により表面を酸化した後に還元する方法、及び内層基板の導電体回路部分にメッキを析出させ、粗化する方法、トリアジンチオール化合物やシラン化合物などによりプライマー層を形成する方法等が挙げられる。なかでも2-ジエチルチルアミノ-4,6-ジメルカプト-ス-トリアジンなどのトリアジンチオール化合物を用いたプライマー層を形成する方法は、導電体回路が銅である場合に、銅の腐食がなく、高い密着性が得られる点で好適である。

【0065】このようにして内層基板に、本発明の電気絶縁膜(電気絶縁層(2))を形成させ、電気絶縁層(2)が最表面となった本発明の積層体を得られる。この積層体を最終的な回路基板として得た場合、当該基板において、本発明の電気絶縁膜(電気絶縁層(2))はソルダーレジスト層として機能する。

【0066】本発明の積層体を更に内層基板として、電気絶縁層(2)上に新たな導電体回路を形成し、多層回路基板を得ることができる。この多層回路基板は導電体回路層を有する基板上に、本発明の電気絶縁膜からなる層が形成された積層体構造を有する。従ってこの多層回路基板も、本発明の積層体である。多層回路基板を製造する方法に格別な制限はないが、例えば、次の方法が挙げられる。電気絶縁層(2)にビアホール形成用の開口を形成し、次いで、この電気絶縁層(2)表面とビアホール形成用開口の内壁面にスパッタリング等のドライプロセス(乾式めっき法)により金属薄膜を形成した後、金属薄膜上にめっきレジストを形成させ、更にその上に電解めっき等の湿式めっきによりめっき膜を形成する。このめっきレジストを除去した後、エッチングにより金属薄膜と電解めっき膜からなる導電体回路(b)を形成する。電気絶縁層(2)と導電体回路(b)との密着力を高めるために、電気絶縁層(2)の表面を過マンガン酸やクロム酸等の液と接触させ、あるいはプラズマ処理等を施すことができる。導電体回路(a)と導電体回路(b)との間を接続するビアホール形成用の開口を電気絶縁層(2)に形成させる方法は、ドリル、レーザ、プラズマエッチング等の物理的処理等によってもよい、本発明の成形物である硬化により電気絶縁層を形成する前の膜をマスキングして光硬化させ、未硬化部分を取り除いた後、硬化する、いわゆるフォトリソグラフィによってよい。これらの方法のうち、絶縁層の特性を低下させず、より微細なビアホールを形成することができ

るという観点から、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、UV-YAGレーザ等のレーザによる方法が好ましい。また、上記回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になっているもよい。

【0067】多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピューターや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

【0068】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(1) 分子量

トルエンを有機溶剤とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算値として測定した。

(2) 水素化率及びカルボキシル基含有率

水素添加前の重合体中の不飽和結合のモル数に対する水素添加率(水素添加添加率)及び重合体中の総モノマー単位数に対する(無水)マレイン酸残基のモル数の割合(カルボキシル基含有率)は¹H-NMRスペクトルにより測定した。

(3) ガラス移転温度(T_g)

示差走査熱量法(DSC法)により測定した。

(4) フィラーの一次粒子径の平均値

走査型電子顕微鏡にて、フィラー1000個の長径を計測して、得られた値の平均を、フィラーの一次粒子径の平均値とした。

(5) フィラーのアスペクト比

走査型電子顕微鏡にて、フィラー1000個の長径と短径をそれぞれ計測して、得られた値の平均を、次式に当てはめてアスペクト比を求めた。

アスペクト比=(長径の平均)/(短径の平均)

【0069】(6) 二次粒子径の評価

スラリー及びワニス中に存在する難燃性成分の二次粒子径の評価はJISK5400にて定めるつづの試験A法にて評価した。粒の大きさが20μm以下の場合を○、20μmを超え、30μm以下の場合を△、30μmを超えるものを×とした。電気絶縁膜(基板上の電気絶縁層)中に存在する難燃性付与剤の二次粒子径の評価は、絶縁層をイオン集束ビームにて切断した後、断面を走査型電子顕微鏡にて500μm四方の範囲を観察し、凝集体の大きさが20μmを超えるものが無い場合を○、凝集体の大きさが20μmを超えるが30μm以下の場合を△、30μmを超えるものが存在する場合を×とし

た。

【0070】(7) 絶縁性

コア材の両面に電気絶縁層がそれぞれ3層積層された両面合計6層の多層回路基板の2層目と3層目の電気絶縁層間で、JPCA-BU01に定めるベタ導体ライン間評価用パターンを形成した後、直流電圧5.5Vを印加した状態で、120℃、飽和水蒸気条件下に放置し、100時間後に、電気抵抗値を測定した。電気抵抗が10⁹オーム以上のものは◎、10⁸オーム以上で10⁹オーム未満のものは○、10⁸オーム未満で短絡してないものは△、短絡しているものは×と評価した。

【0071】(8) 誘電率の吸湿変化

JPCA-BU01に定める誘電率測定方法に従い、常態中と吸湿時の誘電率を測定した。常態中の誘電率は、JPCA-BU01に定める40μmの寸法例に合わせて作製した基材を21℃、50%湿度中24時間放置した後、測定された値である。吸湿時の誘電率は、JPCA-BU01に定める40μmの寸法例に合わせて作製した基材を21℃の水中に24時間浸漬した後、測定された値である。(吸湿時の誘電率)/(常態中の誘電率)で表される値が1.05以下の場合を◎、値が1.05を超え、1.1以下の場合を○、値が1.1を超え、1.5以下の場合を△、値が1.5を超えている場合を×として評価した。尚、本評価に用いた基材の作製は、以下の通り行った。多層回路基板を製造するのに用いたワニスを表面が平滑なポリエチレンナフタレートフィルムにドクターブレードを用いて塗布し、120℃で10分間加熱乾燥した後150℃の窒素オープン中に120分間放置して、電気絶縁膜を得た。この電気絶縁膜の両面にアルミを蒸着して導電体を形成した後、JPCA-BU01に定める40μmの寸法例の測定用基材を作製した。

【0072】(9) 難燃性の評価

コア材の両面に電気絶縁層がそれぞれ3層積層された両面合計6層の多層回路基板の導体が無い部分を、幅13mm、長さ100mmの短冊状に切断し、試験片を作製した。メタンガスを管の口径9.5mm、管の長さ100mmのブンゼンバーナーにて燃焼させて高さ19mmの炎に調整して、得られた試験片に着火するまで接炎した。着火後直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。試験片が消炎後、直ちに再度試験片に着火するまで接炎した。二度目の着火後も直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。一度目の試験片の燃焼時間と二度目の試験片の燃焼時間の合計が5秒以内のものを「○」、5秒を超え10秒以内のものを「△」、10秒を超えるものを「×」として評価した。

【0073】(10) ワニスの保存安定性評価

E型粘度計を用いて、ワニス作製直後の粘度a、および25℃、72時間放置後の粘度bをそれぞれ測定した。粘度aと粘度bから粘度上昇率を算出し、粘度上昇率が

10%以下のものを「○」、10%を超え30%以下のものを「△」、30%を超えるものを「×」とした。

(11) 硬化物の平坦性評価

硬化物の平面平滑性は、配線厚18ミクロンの配線板を切断し、走査型顕微鏡にて硬化物層の厚みを測定した。評価は最薄部と最厚部の差が6ミクロン以下のものは「○」、6ミクロンを超え8ミクロン以下のものは「△」、8ミクロンを超えるものを「×」とした

【0074】実施例1

微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーA製造

一次粒子の長径が10 μ mを超えるものが55%、長径平均17 μ m、アスペクト比1.3のポリリン酸メラミン塩300部をキシレン1020部、シクロペンタノン680部の混合有機溶剤にて、セパラブルフラスコ中で3枚羽根攪拌翼にて攪拌して、15重量%のポリリン酸メラミン塩のスラリーを得た。得られたポリリン酸メラミン塩スラリーを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ、一次粒子は原料と同様に長径が10 μ mを超えるものが55%、長径平均17 μ m、アスペクト比1.3であった。得られたスラリー2000部を0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型湿式分散機を用いて、滞留時間18分で循環させながら120分間粉砕処理を行い、微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーAを得た。得られたポリリン酸メラミン塩スラリーAを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が10 μ mを超えるものが0.5%、長径平均1.3 μ m、アスペクト比1.6であった。得られたスラリーAの二次粒子径を評価したところ×であった。

【0075】微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーBの製造

セパラブルフラスコ中で微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーA 2000部にジイソプロポキシアルミニウムモノオレイルアセトアセテートを12部加え、3枚羽根攪拌翼にて25℃で、15分攪拌して表面処理ポリリン酸メラミン塩スラリーBを得た。得られたスラリーBの二次粒子径を評価したところ○であった。

【0076】8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ノドデカ-3-エンを開環重合し、次いで水素添加反応を行い、数平均分子量(Mn)=31,200、重量平均分子量(Mw)=55,800、Tg=約140℃の水素化重合体を得た。得られたポリマーの水素化率は99%以上であった。得られた重合体100部、無水マレイン酸40部及びジクミルパーオキシド5部をt-ブチルベンゼン250部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を1000部のイソプロピルアルコール中に注ぎ、反応生成物を凝固させマレイン酸変性水素化重合体を得た。この変性水素化重合体を100℃で20時間真空乾燥した。この変性水素化重合体の分子量はMn=33,200、Mw=68,300でTgは170℃であつ

た。マレイン酸基含有率は25モル%であった。

【0077】前記変性水素化重合体100部、1,3-ジアリル-5-グリンジリソシアヌレート50部、ジクミルパーオキシド5部、前記記載の表面処理微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーB200部、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール5部及び水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:EPICLON EXA-7015、大日本インキ株式会社製、エポキシ当量=210g)20部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部をキシレン40部及びシクロペンタノン25部からなる混合有機溶剤に溶解させてワニスAを得た。

【0078】当該ワニスを、ダイコーターを用いて、300mm角の厚さ40 μ mのポリエチレンナフタレートフィルム(キャリアフィルム)に塗工し、その後、窒素オーブン中で120℃で10分間乾燥させ樹脂厚み45 μ mのキャリアフィルム付きドライフィルムを得た。

【0079】一方、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-s-トリアジンの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に配線幅及び配線間距離が50 μ m、導体厚みが18 μ mで表面がマイクロエッチング処理された内層回路を形成された厚さ0.8mmの両面銅張り基板(ガラスフィラー及びハロゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスをガラスクロスに含浸させて得られたコア材)を25℃で1分間浸漬した後、90℃で15分間、窒素置換されたオーブン中で乾燥させてプライマー層を形成させて、内層基板を得た。

【0080】前述の内層基板上に、前述のキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。これを、一次プレスとして耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネーターを用いて、200Paに減圧して、温度110℃、圧力0.5MPaで60秒間加熱圧着した。次いで、二次プレスとして耐熱ゴム製プレス板による工程のプレス時間と、金属製プレス板で覆われた耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネーターを用いて、200Paに減圧して、温度140℃、圧力1.0MPaで60秒間加熱圧着した。そして、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、150℃の窒素オーブン中に120分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

【0081】得られた積層板の、絶縁層部分に、UV-YAGレーザ第3高調波を用いて直径30 μ mの層間接続のビアホールを形成した。ビアホールを形成した基板を、周波数13.56MHz、出力100W、ガス圧0.8Paのアルゴンプラズマに、基板表面温度を約130℃に保持して、10分間さらした。次にプラズマ処理された回路基板を出力500W、ガス圧0.8Paでニッ

ケルスパッタ処理し、厚さ0.1 μm のニッケル膜を形成させ、次いで出力500W、ガス圧0.8Paで銅スパッタ処理し、厚さ0.3 μm の銅薄膜を形成させて、金属薄膜を有する積層板を得た。この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次にレジスト非形成部分に電解銅メッキを施し厚さ18 μm の電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液にて剥離除去し、塩化第二銅と塩酸混合溶液によりエッチング処理を行うことにより、前記金属薄膜及び電解銅メッキ膜からなる配線パターンを形成した。そして最後に、170℃で30分間アニール処理をして両面2層の配線パターン付き多層回路基板を得た。

【0082】前述で得られた両面2層の配線パターン付き多層回路基板の外層を1層目とし、前述の内層回路基板として使用し、前述同様にして絶縁層、導電体層を繰り返し形成し両面合計6層の多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

【0083】実施例2

微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーCの製造

一次粒子の長径が10 μm を超えるものが55%、長径平均17 μm 、アスペクト比13のポリリン酸メラミン塩300部、キシレン1020部、シクロペンタノン680部、ジソプロポキシアルミニウムモノオレイル

10

アセトアセテート12部を0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型湿式分散機を用いて滞留時間18分で循環させながら60分間粉碎処理を行い、微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーCを得た。得られたポリリン酸メラミン塩スラリーを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が10 μm を超えるものが0.3%、長径平均1.1 μm 、アスペクト比1.4であった。得られたスラリーCの二次粒子径を評価したところ○であった。

【0084】表面処理微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーBにかえて、ポリリン酸メラミン塩スラリーCを用いる以外は実施例1と同様にして多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

【0085】実施例3

変性水素化重合体100部にかえて、エポキシ樹脂YD-7011（東都化成社製）30部とポリアミド樹脂マクロメトル6217（ヘンケル白水社製）30部の配合物を用いる以外は実施例1と同様にして多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

20

【0086】比較例1

表面処理微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーBにかえて、ポリリン酸メラミン塩スラリーAを用いる以外は実施例3と同様にして多層回路基板を得た。評価結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

(表 1)

実施例	ワニスのつぶの試験 (二次粒子径)	絶縁層の二次粒子径	絶縁性	誘電率の吸湿変化	難燃性
実施例1	○	○	◎	◎	○
実施例2	○	○	◎	◎	○
実施例3	○	○	△	△	○
比較例1	×	×	×	×	○

【0088】実施例4

微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーDの製造

先に得られたスラリーB 1000gに多孔質物質としてシリカゲル（商品名：Wakogel C-300HG、和光純薬社製、粒径：40~60 μm 、細孔径：7nm）30gを加え25℃で24時間放置した後、カプセルフィルター（フィラー入りファイナルフィルター：10 μm 、株式会社ロキテクノ社製）を用いて多孔質物質をろ別し、微粉化ポリリン酸メラミン塩スラリーDを得た。

【0089】実施例1で得た変性水素化重合体100部、ビスフェノールAビス（プロピレングリコールグリシジルエーテル）エーテル37.5部、1,3-ジアリル-5-（2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン12.5部、ジクミルペルオキシド6部、前記記載の表面処理微粉化ポリリン酸メラミン塩ス

40

ラリーD 200部、2-〔2-ヒドロキシ-3,5-ビス（ α , α -ジメチルベンジル）フェニル〕ベンゾトリアゾール5部及び1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部をキシレン120部及びシクロペンタノン80部からなる混合有機溶剤に溶解させてワニスDを得た。得られたワニスDの保存安定性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0090】得られたワニスDを25℃で72時間放置した後、ダイコーターを用いて、300mm角の厚さ40 μm のポリエチレンナフタレートフィルム（キャリアフィルム）に塗工し、その後、窒素オーブン中で120℃で10分間乾燥させ樹脂厚み45 μm のキャリアフィルム付きドライフィルムを得た。

【0091】一方、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメチルカプト-5-トリアジンの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に配線幅及び配線間距離が50 μm 、導体厚みが18 μm で表面がマ

50

イクロエッチング処理された内層回路を形成された厚さ0.8mmの両面銅張り基板（ガラスフィラー及びハロゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスを経ガラスクロスに含浸させて得られたコア材）を25℃で1分間浸漬した後、90℃で15分間、窒素置換されたオープン中で乾燥させてプライマー層を形成させて、内層基板を得た。

【0092】前述の内層基板上に、前述のキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。これを、一次プレスとして耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネーターを用いて、200Paに減圧して、温度110℃、圧力0.5MPaで60秒間加熱圧着した。次いで、二次プレスとして金属製プレス板で覆われた耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空ラミネーターを用いて、200Paに減圧して、温度140℃、圧力1.0MPaで60秒間加熱圧着した。そして、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、窒素オープン中に140℃、30分、170℃、60分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

【0093】得られた積層板の所定位置に、38μmのアパーチャを用いたUV-YAGレーザー加工機（MODEL 5310: Electoro Scientific Industries, Inc. 製）にて、加工条件、周波数40kHz、出力0.6W、ショット数40で直径40μmの層間接続、端子露出用のビアホールを形成した。ビアホールを形成した基板を、周波数13.56MHz、出力100W、ガス圧0.8Paのアルゴ

(表 2)

	保存安定性	平坦性
実施例 4	○	○
実施例 5	○	△

【0097】これらのことから、ワニスを多孔質物質と接触させるとワニスの粘度上昇が生じないため、長期保存後でも安定して平坦性に優れた膜を得ることができることが判る。

【0098】

【発明の効果】本発明のワニスを用いれば、環境変化によっても電氣的な影響を受けにくく、絶縁性に優れた多

層回路基板を容易に得られる。難燃性にも優れているので、このワニスを用いて得られる多層回路基板は、コンピュータや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。更に、ワニスを多孔質物質と接触させることで保存安定性に優れたワニスを得ることができる。

【0094】次にプラズマ処理された回路基板を出力500W、ガス圧0.8Paでニッケルスパッタ処理し、厚さ0.1μmのニッケル膜を形成させ、次いで出力500W、ガス圧0.8Paで銅スパッタ処理し、厚さ0.3μmの銅薄膜を形成させて、金属薄膜を有する積層板を得た。この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、さらに、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次にレジスト非形成部分に電解銅メッキを施し厚さ18μmの電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液にて剥離除去し、塩化第二銅と塩酸混合溶液によりエッチング処理を行うことにより、前記金属薄膜及び電解銅メッキ膜からなる配線パターンを形成した。そして最後に、170℃で30分間アニール処理をして両面2層の配線パターン付き多層回路基板Aを得た。得られた両面2層の配線パターン付き多層回路基板の平坦性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0095】実施例 5

変性水素化重合体100部にかえて、エポキシ樹脂YD-7011（東都化成社製）30部とポリアミド樹脂マクロメトル6217（ヘンケル白水社製）30部の配合物を用いる以外は実施例4と同様にしてワニスを得、多層回路基板を得た。評価結果を表2に示す。

【0096】

【表2】

層回路基板を容易に得られる。難燃性にも優れているので、このワニスを用いて得られる多層回路基板は、コンピュータや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。更に、ワニスを多孔質物質と接触させることで保存安定性に優れたワニスを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08J 5/18
C08K 5/16
9/00

識別記号
CER
CEZ

FI
C08J 5/18
C08K 5/16
9/00

テーマコード(参考)
CER 5E346
CEZ 5G305

C O 8 L 45/00
65/00
C O 9 D 5/25
7/12
145/00
C O 9 K 21/00
H O 1 B 3/30

H O 5 K 3/46

C O 8 L 45/00
65/00
C O 9 D 5/25
7/12
145/00
C O 9 K 21/00
H O 1 B 3/30

H O 5 K 3/46

M
N
T

F ターム(参考) 4F071 AA03 AA21 AA39 AC12 AE02
AE07 AE19 AF39 BA02 BA03
BB02 BC01
4F100 AA20B AH03B AH03H AH08B
AH08H AK01B AK02B AK42
AL05B AL07 AT00A BA02
CA02B CA08B DE01B EJ67B
GB43 JB09B JB12B JG04B
JG05 JJ07 JM02B JM10B
4H028 AA40 AA42 BA05
4J002 BF051 BG041 BG051 BH021
BK001 CD001 CE001 CH061
CL012 CM021 CM041 DE077
DE127 DE147 DK007 EN036
EN046 EN076 EN126 ER006
ER027 EU186 EW047 EW137
FB087 FB167 FD137 FD142
FD146 FD150 HA06
4J038 CM001 KA03 KA06 KA14
NA15
5E346 AA05 AA06 AA12 AA26 AA32
BB01 CC08 DD02 GG28 HH16
5G305 AA06 AA11 AB25 AB27 BA07
CA01 CA07 CA13 CA15 CA21
CA60 CB15 CD06 CD13